

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-163347

(43)Date of publication of application : 24.07.1986

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 60-005264

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.1985

(72)Inventor : HOSHINO YUKIHISA

KUDO TAKEO

AMANO TAKASHI

KUZUMI KENICHI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner sufficient in fixability, superior in offset resistance and storage stability, and good in high-speed copying aptitude by using a binder resin obtained by melt kneading a specified noncross-linked vinyl polymer and a cross-linked polymer.

CONSTITUTION: The binder resin is obtained by mixing the noncrosslinked vinyl polymer having a weight average mol.wt. of 10,000W50,000, and a glass transition point of 40W80° C and contg. no gel fraction. with a cross-linked polymer having a glass transition point of 30W70° C and contg. a gel fraction in an amt. of 5W70wt% in a mixing weight ratio of (20W95):(80W5). Each polymer has, preferably, ≥40wt% styrene units as the polymer constituents, and each polymer separately prepared is heat kneaded. A colorant and/or a magnetic powder is added to this binder resin before or after the kneading step. It is an important point to microdisperse both of resins in the heat kneading step. The use of such a binder resin permits the obtained toner to be prevented from fogging, and enhanced in developing performance, to cause no caking, and to be good in stability.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-163347

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)7月24日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭60-5264

⑰ 出 願 昭60(1985)1月16日

⑱ 発 明 者 星 野 幸 久 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 工 藤 武 男 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

⑳ 発 明 者 天 野 高 志 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

㉑ 発 明 者 来 住 賢 一 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真用トナー

## 2. 特許請求の範囲

1.(a) 重量平均分子量が10,000～50,000及びガラス転移点が40～80℃であり、ゲル分を含まない非架橋ビニル系重合体20～95重量%並びに

(b) ガラス転移点が30～70℃であり、ゲル分を5～70重量%含む架橋重合体80～5重量%からなる結着樹脂を含有してなる電子写真用トナー。

2. 上記結着樹脂が上記非架橋ビニル系重合体と上記架橋重合体を熔融混練して得たものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用トナー。

3. 上記非架橋ビニル系重合体及び上記架橋重合体が、各々、重合体成分としてスチレンを40重量%以上有するものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電子写真用トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電記録法などにおいて、感光体上において形成される静電荷像を現像するためのトナーに関する。

(従来技術)

静電的方法によつて光導電材料の表面に像を形成し、現像することは周知である。米国特許第2,297,691号に記載されている基本的ゼログラフ法は、光導電性絶縁層上に一様の静電荷を加え、その層に明暗像を露光させて明像部の電荷を消滅させることによつて静電潜像を形成し、その像上にトナーと呼ばれる微細粉を静電的に付着させて静電潜像に相当するトナー像を形成する。次いでトナー像を紙の如き画像支持体表面に転写し、その像を例えば加熱によつて定着させるものである。

現像しようとする静電潜像へトナーを付着させる方法がいくつか知られている。例えば米国特許2,618,552号に記載されている方法は、トナー

粉末と表面が静電的に被覆されているトナーに対して比較的大きな粒径をもつキャリアと呼ばれる粉末とからなる現像材料を静電潜像上をよぎらせることによつて現像する方法はカスケード現像法として知られている。

この方法ではキャリア粉末はトナー粉末を摩擦帯電的に所望の極性に帯電させるように選択される。

静電潜像を現像する他の方法は、例えば米国特許第2874063号に記載されている磁気ブラシ現像法がある。この方法ではトナー及び磁気キャリアを含有する現像剤が磁石によつて支持されており、その磁石の磁界は磁気キャリアをブラシ状の形状に整列させ、この磁気ブラシは静電潜像上に接触もしくは接近させられ、トナーは静電吸引力によつて潜像上へ付着されるものである。

その他では、米国特許第2899335号に記載されている液体現像法、米国特許第2902974号に記載されているフアーブラシ現像法、米国特許第3166432号に記載されているタッチダウ

ン現像法などが知られている。

現像されたトナー像は、紙などの画像支持体上にコロナ放電などによつて転写される。転写されたトナー像は画像支持体上から容易に脱離する。そのために支持体上に定着させる必要が生じる。

定着法としては、加熱によりトナーを溶融させる方法、溶媒を用いてトナーを溶解させる方法、圧力によつてトナーを塑性変形させる方法などが知られている。これらの方法のうち、加熱により定着させる方法、特に加熱された2本のロール中を通す加熱ロール定着と呼ばれる方法が、エネルギー効率・経済性及び高速定着性などに優れるとの理由で最も一般的に行なわれている。

この加熱ロール定着方式では、トナーの結着樹脂の溶融特性、消費電力等の経済性、複写速度などの理由から加熱ロールの温度は通常150～220℃の温度範囲内で実用に供される。この方式に用いられるトナーの結着樹脂は、定着性の観点からは低ガラス転移点もしくは低分子量のものが有利である。しかしながら、トナーの貯蔵安定

性の点からガラス転移点を余りに低くすることは無理があり、ある程度の温度以上に限定される。

また、低分子量の樹脂を用いた場合には、定着の際に画像支持体上から加熱ロールにトナーが移行し、付着する通常オフセットという現象が発生し易い。また、トナーの機械的強度の点から不利になる。

上述した様な理由からこれまで、分子量に関する特定の分散度を有する樹脂からなる結着樹脂低分子量の樹脂と高分子量の樹脂からなる結着樹脂又は架橋重合体からなる結着樹脂を用いる技術がいくつか知られている。

例えば、特開昭50-134652号公報には、重量平均分子量と数平均分子量の比が3.5～4.0である樹脂を結着樹脂として用いる方法が記載されている。

また、特開昭54-114245号公報には分子量が1,000～4,000でガラス転移点が40～60℃の低温溶融性で高流動性の低分子量重合体と、重量平均分子量が50万以上でガラス転移

点が35～60℃の高分子重合体とを結着樹脂として用いる方法が記載されている。

特開昭56-16144号公報にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布曲線が、分子量1,000～80,000の領域と100,000～200,000の領域にそれぞれ少なくとも1つの極大値をもつ樹脂を結着樹脂として用いる方法が記載されている。

以上の各公報に記載されている方法はいずれもトナーの結着樹脂に非架橋の低分子量重合体と高分子量重合体を含有させることにより、定着性を保ちつつ、オフセット現象の発生を抑えることを目的としたものである。

例えば特開昭49-101031号公報には架橋剤を加えて反応させたビニル系重合体を結着樹脂として用いる方法が記載されている。

また、米国特許3,938,992号にも架橋重合体を結着樹脂として用いる方法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、分散度のみを特定した樹脂では

耐オフセット性の改善は不充分であり、低分子量重合体と高分子量重合体からなる上記結着樹脂では、いずれも非架橋重合体を使用している為、低分子量重合体と高分子量重合体との分子的相互作用が生じ、高分子量重合体の性質から定着性に制限を加えたり、また低分子量重合体の特性からオフセット現象の防止が不充分であつたりするのが一般的であつた。

架橋重合体を結着樹脂として用いた場合は、その弾性的性質が強くなりすぎて定着性が劣るようになる。特に高速で定着させる場合などは定着性が不十分になる。また、余りに機械的強度が大きすぎて粉砕性に劣ることが多い。

本発明は、以上の如き事情に基づいてなされたもので、その目的とするところは十分な定着性を有すると共に、オフセット現象を防止する特性に優れ、加えて貯蔵安定性にも優れた、特に高速複写に適した電子写真用トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は粉砕性に優れ、現像性が優

れている電子写真用トナーを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、(a)重量平均分子量が10,000～50,000及びガラス転移点が40～80℃であり、ゲル分を含まない非架橋ビニル系重合体20～95重量%

並びに

(b)ガラス転移点が30～70℃であり、ゲル分を5～70重量%含む架橋重合体80～5重量%からなる結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーに関する。

本発明の非架橋ビニル系重合体とは、単官能性ビニルモノマーのうち1種の重合体又は2種以上の共重合体であり、このような重合体の混合物でもよい。

ここで、単官能性ビニルモノマーとしては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン等のスチレン誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチ

ル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸オレイル、アクリル酸セチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸(N,N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸モルホリノエチル、アクリル酸ピペラジノエチルなどの単官能アクリル酸誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸オレイル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フルフリル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸グ

リシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸(N,N-ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸モルホリノエチル、メタクリル酸ピペラジノエチル、などの単官能メタクリル酸誘導体、及び無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸エチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸グリシジル、マレイン酸ジグリシジル、N-メチルマレイン酸イミド、N-エチルマレイン酸イミド、N-プロピルマレイン酸イミド、N-ブチルマレイン酸イミド、N-ヘキシルマレイン酸イミド、N-オクチルマレイン酸イミドなどのマレイン酸誘導体、酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニル系単量体などがある。

非架橋重合体としては、定着性の大きな要因である熔融粘度特性とガラス転移点の関係、経済性

などからステレンを成分として40重量%以上含む重合体が好ましい。

非架橋ビニル系重合体は、常法のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリステレン換算による分子量測定で重量平均分子量が10,000~50,000、好ましくは20,000~40,000が用いられる。ここで重量平均分子量が10,000未満であれば、トナー製造時に混練が困難になり、また機械的強度が不足して耐久性が劣り、カブリや飛散の原因となつて現像性を低下させると共に感光体上にトナーが被膜を作り、画像を劣化させる現象、即ちフィルミングの原因にもなる。その他、感光体クリーニング不良を引き起こし易い。また重量平均分子量が50,000を超えると定着性が不足する。

また、非架橋ビニル系重合体は、ガラス転移点が40~80℃、好ましくは50~70℃の重合体が用いられる。ここでガラス転移点が40℃未満であれば、貯蔵安定性が劣り、80℃を超えると定着性が不十分になる。

ゼン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどの2官能性ビニル系単量体、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタ

本発明に於いて、ガラス転移点はDSCによつて測定される。アルミナを標準サンプルとして、ほぼ同量の試料を、20℃/分で昇温してその吸熱曲線を測定する。その吸熱曲線に於いて、ベースライン(未吸熱)と吸熱状態のラインを外挿した点をもつてガラス転移点とする。

非架橋ビニル系重合体はゲル分を全く含まないものが用いられる。本発明に於いて、ゲル分とはクロロホルム不溶分のことを示す。クロロホルム不溶分の測定法は、試料約1gを約100gのクロロホルム中に加え、3日間室温で放置した後、JIS-P3801規格で2種の濾紙で濾過し、続いて未溶出分を約100gのクロロホルムで3回洗浄した後、未溶出分の乾燥重量を測定して試料中のゲル化分とする。

架橋重合体としては、上記単官能性ビニルモノマーの単独もしくは2種以上と多官能性ビニルモノマーを共重合させて得られる架橋ビニル系重合体を使用される。

多官能性ビニルモノマーとしてはジビニルベン

エリスリトールテトラメタクリレートなどがある。

また、架橋重合体としては、不飽和ポリエステル、末端マレイン酸変性アクリル重合体等の分子内に平均2個以上の共重合可能なビニル基を有する重合体と単官能性ビニルモノマーを共重合した架橋重合体、既知の架橋反応可能な官能基をもつ非架橋重合体を架橋剤によつて架橋反応させたもの等も使用できる。本発明に於ける架橋重合体としては、製造時の容易さ、安定性、未反応物の残存量が少ないなどの理由から多官能性ビニルモノマーを共重合して架橋させて得られる架橋ビニル系重合体が好ましい。また、架橋重合体は非架橋ビニル系重合体と同様の理由によりステレンを成分として40重量%以上含むものが好ましい。

本発明に於ける架橋重合体は、ゲル分、即ち前述の測定法によるクロロホルム不溶分が5~70重量%、好ましくは10~50重量%である。ゲル化分が5重量%未満であれば、オフセット現象を防止する効果及びトナーの機械的強度が劣り、加えて非架橋ビニル系重合体との分子的相溶性が

良くなりすぎるために逆に定着性が低下することにもなる。またゲル分が70重量%を超えると非架橋ビニル系重合体成分、顔料、その他添加剤との混練性が著しく劣り、飛散・カブリなどの原因となつて画像を劣化させる。

架橋重合体のガラス転移点は、前述の測定法で30～70℃、好ましくは40～60℃である。ガラス転移点が30℃未満であれば、貯蔵安定性が劣り、70℃を超えると混練性が劣り、また定着画像の強度の低下が起こり易い。架橋重合体のガラス転移点は、非架橋ビニル系重合体のガラス転移点と同等もしくは5℃程低いのが好ましい。これは、架橋重合体の場合、同じガラス転移点の非架橋ビニル系重合体より貯蔵安定性が良くなる傾向があるからである。

本発明に於ける非架橋ビニル系重合体、架橋ビニル系重合体は、例えば、原料モノマーを溶液重合後、脱溶媒法・懸濁重合法・乳化重合法・塊状重合法など周知の重合法で重合させることにより製造される。このうち、経済性・取扱いの容易さ

ロシン染料、アニリンブルー、アルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、モノリンイエロー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルおよびそれらの混合物がある。着色剤の量としては、使用する材料により異なるが、トナーの全重量に対して3～20重量%で用いられるのが好ましいが、それに限定されるわけではない。

磁性粉としては、フェライト、マグネタイト等があり、トナーの全重量に対して30～60重量%使用される。磁性粉に着色剤を併用するときは、着色剤はトナーの全重量に対して10重量%以下にするのが好ましい。

本発明に於ける電子写真用トナーには、その他の任意の周知の添加剤を用いることも可能である。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、長鎖脂肪酸及びそのエステル類、アミド化物などの誘導体、パラフィンワックス、カスターワックス、カルナウバワックスなどのワック

などから懸濁重合法が好ましい。電子写真用トナーは、湿度に対する安定性が要求されるために、その結着剤は親油性のビニル系重合体が好んで使用される。この様な理由から、例えば、リン酸カルシウム、炭酸カルシウムなどの難溶性無機塩、ポリビニルアルコール・ポリビニルピロリドン・ポリアクリル酸ソーダ・ポリメタクリル酸ソーダなどの水溶性高分子重合体を分散剤としての水性懸濁重合法で製造されるのが特に好ましい。

非架橋ビニル系重合体／架橋重合体の割合は重量比で20／80～95／5、好ましくは40／60～80／20で配合される。この比が20／80未満の場合は、弾性的性質が強過ぎて、定着性特に高速での定着性が劣る。また95／5を超えると架橋ビニル系重合体の効果が少なく、オフセット現象を防止する効果が弱くなると共に、機械的強度も低下する。

本発明に於ける電子写真用トナーには、着色剤及び／又は磁性粉を含有させる。

着色剤として例えば、カーボンブラック、ニグ

ス類など定着性もしくはオフセット防止の向上剤として使用できる。

本発明に於ける電子写真用トナーは、周知の任意の混練法によつて製造される。それらのうち、特に結着樹脂が加熱によつてある程度の熔融状態となり、これを機械的なせん断力をかけて混合するものが好ましい。

例えば、加熱された2本のロールの間を通す方式、加熱されたスクリーンによつて攪拌・混合する方式、熔融状態のトナー配合物を圧力によつて細孔から押し出す方式などが挙げられるが、同様の効果があるものであれば限定はされない。

本発明では、非架橋ビニル系重合体と架橋ビニル系重合体は、各々別途に製造されたものが、機械的に熔融混練されなければならない。この場合に、同時に着色剤及び／又は磁性粉、その他の添加剤を存在させてもよい。

非架橋ビニル系重合体と架橋重合体の熔融混練はいわゆる分子的な“相溶”ではなく、“ミクロ分散”であるために必要である。従つて、混練方

法により差があるが、熔融混練は不足でも、過ぎてもいけない。本発明に於いて、特に架橋性ビニル系重合体のゲル分が限定されているが、この限定された範囲で使用するることによつて、通常の最低必要な混練、即ち顔料、染料等の着色剤が均一に分散されるのに必要な程度の混練で目的を達することができる。着色剤及び／又は磁性粉、その他の添加剤は、このような混練の後に、結着樹脂と混練してもよい。

本発明に於いて、熔融混練が不足すれば着色剤及び／又は磁性粉を均一に分散させることができず、トナー飛散・カブリ等の現象が発生し、現像性が劣る。また、過ぎれば非架橋ビニル系重合体と架橋ビニル系重合体が分子的な“相溶”状態となつて定着性、特に高速での定着性が劣るようになる。最適な熔融混練の程度は重合体の種類と配合、添加剤の種類と配合、混練機によつて異なり、その都度適宜決定される。

本発明に於いて、適度に熔融混練されたトナー配合物は周知の方法によつて平均粒径が5～30

μm程度に粉砕される。この場合、例えばハンマミル、ジェットミルなど、周知の機械的な粉砕法が全て使用できる。また、粉砕後のトナーは必要に応じて、周知の方法によつて分級することもできる。

#### (実施例)

本発明を実施例によつて詳細に説明する。

以下「部」は「重量部」を表わす。

#### 1. 重合体の製造

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管、温度計、温度制御用検知器の付いた円筒形セパラブルフラスコ反応器中に、部分ケン化ポリビニルアルコール0.2%水溶液100部及び表1及び表2に示すビニル系単量体と重合開始剤ベンゾイルパーオキシサイドの混合物を入れて、窒素気流下85℃で6時間、続いて95℃で2時間攪拌しながら加熱して重合させた。反応器内部を50℃まで冷却した後、重合混合物を減圧濾過し、得られた重合体ビーズを水道水100部で洗浄・減圧濾過した。この操作を5回くり返した。洗浄終了後、得られた重合

体ビーズを50℃の乾燥機中で24時間乾燥した。得られた重合体の物性も表1及び表2に示す。

なお、表1の配合により得られた重合体は非架橋性重合体であり、表2の配合により得られた重合体は架橋重合体である。

以下余白

表1 非架橋重合体

重合体名	UC-1	UC-2	UC-3	UC-4	UC-5	UC-6
単量体組成	80 20 - - -	70 - 30 - -	70 - - 20 10	80 - 20 - -	80 20 - - -	70 30 - - -
ベンゾイルパーオキシサイド	4	4	4	4	1	4
ガラス転移点(℃)	54	67	57	89	55	34
ゲル分(%)	0	0	0	0	0	0
重量平均分子量	32000	36000	38000	31000	62000	37000
数平均分子量	14000	16000	17000	14000	28000	15000

表2 架橋重合体

重合体名	CL-1	CL-2	CL-3	CL-4	CL-5	CL-6
単量体組成	74.7 25 — — 0.3 —	59.8 — 40 — 0.2 —	59.8 — 20 20 — 0.2	74.5 25 — — 0.5 —	74.99 25 — — 0.01 —	60 40 — — 0.3 —
ベンゾイルパーオキサイド	20	25	25	20	20	20
転移点(℃)	51	61	85	54	43	28
転移率(%)	48	36	30	93	3	35

これに100g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけた後、ゆつくりと引きはがし、その画像濃度(以下IDと略す)を測定した。尚、定着完了の温度はセロテープ剝離試験をする前後のIDの比が95%以上とした。以下2本ロールでの混練回数との比較で実験結果を表3に示す。

表3 実験結果

混練回数	1	2	3	4	5
ブローオフ帯電量(μC/g)	18	22	24	25	26
定着完了温度(℃)	140	130	120	130	140
ホットオフセット温度(℃)	180	220	240以上	240以上	240以上

尚、上表でホットオフセット温度は黒ベタ部と接したロール部分が、白抜け部と再度接した部分のIDを測定し、他の白抜け部のIDより5%以上増加した温度とした。

続いて、複写機NC3000(機コピー製)を用いて、混練回数が3回のトナーで、30℃、湿

## 実施例1

非架橋重合体UC-1 60部、架橋重合体UL-1 40部、カーボンブラック10部、ボントロンE81(オリエント化学(株)製負帯電制御剤)3部、低分子量ポリプロピレン2部を配合し、100℃に加熱した2本ロールで5回くり返し混練した。これをハンマーミルで粗粉砕し、続いてジェットミルで微粉砕した後分級して、平均粒径が約13μmのトナーとした。これを酸化鉄粉EFV200/300(日本鉄粉(株)製)をキャリアとして、トナー濃度5%に混合して現像剤を作成した。

この現像剤を複写機NC3000(機コピー)を改良した現像機に入れて、A4の用紙で1/3が黒ベタの未定着画像を作成した。

続いて、黒ベタの未定着画像を上部がテフロン、下部がシリコンゴムの加熱ロール式定着性試験機を用い、ロール温度を100℃から240℃まで10℃幅で段階的に変化させ、線速800cm/分で通して、定着性試験を行った。定着性の判定は、定着画像にセロテープを乗せ、

度80%の条件下2万枚の連続複写試験を行ったが、カブリ等は発生せず、現像性も極めて良好であつた。また、機械的強度を調べるために初期と2万枚複写後の粒径分布を調べたが、5μm以下の微粉は、0.4%から0.5%に増えた程度で、機械的強度は十分満たした。また、トナーを湿度約80%のデシケーター中に入れ、50℃で24時間保存したが、ケーキングは発生せず、貯蔵安定性は極めて良好だつた。

## 実施例2～5

表4に示す非架橋重合体と架橋重合体の組合せ及び配合量で実施例1と同様の試験を行った。その結果を表4に記す。



表4 配合と実験結果

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
非架橋重合体配合量(部)	UC-2 70	UC-3 70	UC-2 70	UC-1 50
架橋重合体配合量(部)	CL-2 30	CL-1 30	CL-1 30	CL-2 50
最適混練回数	2	3	3	2
定着温度(℃)	120	130	130	120
オフセット温度(℃)	240	240以上	240以上	240
ブローオフ帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	27	24	28	26
2万枚連続複写試験	極めて良好			
5 $\mu$ 以下微粉初期(%)	0.5	0.4	0.5	0.5
5 $\mu$ 以下微粉2万枚複写後(%)	0.7	0.5	0.6	0.7
貯蔵安定性	良好			

比較例1～4

表5に示す非架橋重合体と架橋重合体の組合せ及び配合量で実施例1と同様の実験をした。その結果も表5に示す。

以て

表5 配合と実験結果

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
非架橋重合体配合量(部)	UC-4 70	UC-5 50	UC-1 80	UC-6 60
架橋重合体配合量(部)	CL-3 30	CL-5 50	CL-4 20	CL-6 40
最適混練回数	4	2	(5)*	2
定着温度(℃)	150	140	130	120
オフセット温度(℃)	220	180	170	170
ブローオフ帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	23	27	28	26
2万枚連続複写試験	1万枚程度からカブリ発生	1万枚程度からカブリ発生	初期からカブリ発生	トナーのケーキング発生
5 $\mu$ 以下微粉初期(%)	0.4	0.5	0.5	0.5
5 $\mu$ 以下微粉2万枚複写後(%)	1.2	1.4	1.7	0.9
貯蔵安定性	良好	ケーキング発生	良好	完全にケーキング

\* この場合、混練物が不均一で、最適混練が見い出せなかった。そのために、混練5回のトナーを試験に用いた。

比較例5

分子状態での“相溶”との差を見るために実施例1との対応で、以下の試験を行つた。

非架橋重合体UC-1 60部をスチレン29.88部、アクリル酸ブチル10部、ジビニルベンゼン0.12部に溶解し、これに、ベンゾイルパーオキサイド0.8部を加えて、他の重合体と同様の方法で重合させた。この重合体100部を用いて、実施例1と同様にしてトナーを作成し、同様の実験を行つた。その結果を実施例1の結果と共に表6に示す。

表6 実験結果

	実施例1	比較例5
混練回数	3	3
定着温度(℃)	120	140
オフセット温度(℃)	240以上	240以上
ブローオフ帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	24	26
2万枚連続複写試験	極めて良好	
5 $\mu$ 以下微粉初期(%)	0.4	0.4
5 $\mu$ 以下微粉2万枚複写後(%)	0.5	0.5
貯蔵安定性	良	好

この試験から、実施例1と比較例5（いずれも混練回数3回）を比べると、実施例1では定着性が優れていることがわかる。

（発明の効果）

本発明に係る電子写真用トナーは定着性に優れ、またオフセットが発生しにくく、耐久性・貯蔵安定性に優れる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

